

中性溶液中におけるアルミニウムの腐食 挙動に関する研究 (第二報)

腐食挙動におよぼす水酸化物および酸化物の作用について

位 崎 敏 男
新 井 甲 一

Investigation for Corrosion of Aluminium in Neutral Salt

Solution, Effects of hydrated aluminium oxide and anhydrous aluminium oxide on the corrosion of aluminium in neutral solution (part 2).

Toshio IZAKI

Kōichi ARAI

The corrosion of aluminium at 25°C was investigated in 3 decinormal solution on the pH range 2~10. Effects of hydrated aluminium oxide and anhydrous aluminium oxide on the corrosion of aluminium in neutral salt solution were studied by means of measurements of corrosion test, titration of Al^{+++} , and solubility of anhydrous oxide.

The experimental results obtained were as follows.

(1) Used anions were divided into 2 groups:

First type was not affected solubility of anhydrous aluminium oxide on the aluminium surface in neutral solution. Second type was affected solubility of anhydrous aluminium oxide and corrosive behavior was decreased proportionately with decreasing solubility. The first type anions were Cl^- and SO_4^{2-} and the other was $C_6H_5O_7^{3-}$. The corrosion of aluminium in $[SO_4^{2-}]$ solution was uniform and in case of Cl^- , near pH7 local corrosion occurred. While in case of $C_6H_5O_7^{3-}$, corrosion was not inhibited near pH7 and was uniform.

(2) The corrosive behavior of aluminium were more affected by the stability of anhydrous aluminium oxide film than by the change of solubility of hydrated aluminium oxide in SO_4^{2-} and Cl^- solution. While in case of $C_6H_5O_7^{3-}$, corrosion was affected the formation of soluble aluminium complex salt.

(3) The oxygen takes little effect on the corrosive behavior near pH7. While it was affected toward active in corrosion at other range.

I 緒 言

中性溶液中における Al およびその合金の腐食挙動を追求することは、これらの材料の実用上きわめて重要であるが、この問題については従来主として分極法を用いて Al の腐食挙動¹⁾²⁾や Al の電気化学的特性を追求した報告が見られる程度で、その腐食機構ならびにイオン種による影響についての検討はかならずしも十分

とはいえないようである。そこで著者らは前報⁴⁾で中性溶液中における Al の腐食挙動を総合的に解明する一段階として、これらの溶液中における Al の腐食のカソード反応に対するアニオンの作用について考察した。引続いて本報では、中性溶液中での Al の腐食が活性な金属面で進行するのではなく、酸化物におおわれた状態で進行するので、Al の水酸化物の生成挙動な

らびに酸化物の溶解度に対するアニオンの作用を測定して、これらの因子と実際の腐食挙動との関連性を明らかにするため腐食試験を行なって検討を行なった。

II 試料および測定方法

1) 試料の調製

測定に用いた Al は前回に用いたものと同じ 2 S 材で、加工の影響を除くため約 400°C で 2 時間やきなまし処理を行なった。前処理として、バフ研磨、水洗、トリクレン洗浄して、乾燥後過塩素酸浴を用いて電解研磨を行ない、水洗、アルコール洗浄して供試料とした。

2) 試験溶液の調製

用いた腐食媒は 10^{-1} N の NaCl, Na_2SO_4 および $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ の溶液で、その PH は dil NaOH および各アニオンの酸で、12~10 の範囲に調製したものである。次に Al の水酸化物の生成範囲を測定するための溶液は高純度 Al (99.98%) 2.689 g を 0.5 N—NaOH 30 cc に溶解して、 NaAlO_2 の溶液を作り、これを純水で 1 ℓ に希釈したのち、その中から 100 cc を分取して、これを各アニオンの酸で中和して、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿を生成させ、口過水洗後、各アニオンの 10^{-1} N の溶液に溶解して、 10^{-2} M Al^{+++}/l を含み、PH が 1~1.5 の溶液を調製した。

3) 実験方法

実験はすべて 25°C に保ってある恒温槽中で行ない、腐食試験は 1 dm² の Al を PH 範囲が 2~10、アニオンの濃度が 10^{-1} N の各溶液 250 cc 中に 30 日間浸漬した後、腐食生成物を除き、水洗アルコール洗浄して、乾燥後重量変化率を測定した。

なお必要に応じて溶液はアルカリ性ヒログロールで浄化した N_2 ガスを用いて脱気したものを用いた。

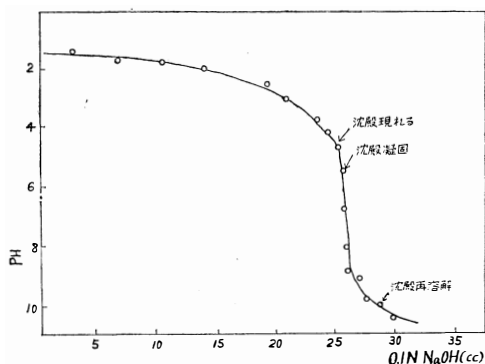
III 実験結果ならびに考察

1) 水酸化アルミニウムの生成におよぼすアニオンの影響

Al の腐食性は一般に中性近傍では小さいことが良く知られており、これは Al の表面に形成される不溶性の水酸化物もしくは酸化物の影響による所が大である。そこで Al^{+++} イオンを含む溶液中から $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成過程に対するアニオンの影響を検討した。

すなわち、 10^{-2} M Al^{+++}/l を含み 10^{-1} N の各アニオン溶液 25 cc を分取し、これを 10^{-1} N—NaOH で滴定して、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成凝固、再溶解した時の PH 値を測定した。一例として Cl^- の場合の滴定曲線を図—1 に示した。

図から明かなように Cl^- を含む溶液では、PH 値



図—1 アルミオンを含む溶液の滴定曲線の一例

が約 4.5 で $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成しはじめる。これをさらに滴定して行くと沈殿は凝固する。しかし 10:2 以上の PH 値になると海綿状の沈殿は NaAlO_2 になって再溶解する。また、 NaAlO_2 を用いてアルカリ領域からアニオンの酸で滴定しても、ほぼ一致した結果を示す。このようにして求めた各溶液中における $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成および凝固範囲を表—1 に示した。

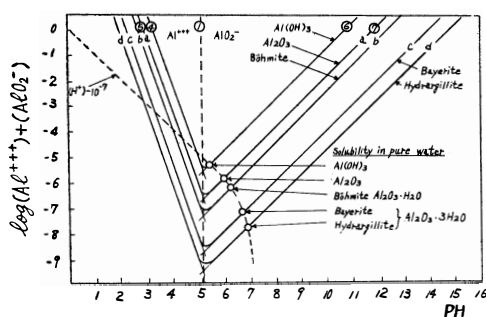
アニオン	$\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成範囲	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝固範囲
SO_4^{--}	4.2~10.2	4.5~9.7
Cl^-	4.5~10.2	5.4~10.2
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{--}$	—	—

表—1 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成および凝固範囲

$\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成範囲は Cl^- や SO_4^{--} の場合にはそれほど著しい差異は見られないが、 Cl^- よりも SO_4^{--} の方がわずかではあるが低い PH で凝固する。また $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{--}$ の溶液においては中性近傍でも $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿の生成も凝固も起こさず前者とは異なった挙動を示す。

そこでこれらの溶液中における水酸化物の型態変化を考察するために、純水中における Al の水酸化物および酸化物の溶解度に対する熱力学的データを図—2 に示して比較検討した。

Al^{+++} の滴定曲線と図—2 を対比して考えると SO_4^{--} や Cl^- の溶液中においては $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成 PH は、 Al^{+++} イオンの加水分解による溶解度減少で、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿する PH であり、凝固範囲は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ペーマイト) 組成の酸化物が安定に存在できる範囲であろうと考えられる。また平衡論的に標準生成自由エネルギー ΔF° を比較しても $\text{Al}(\text{OH})_3$ の方が不安定であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の方が安定で、特に SO_4^{--} や



図—2 25°CにおけるAlの水酸化物および酸化物の溶解度曲線

Cl⁻を含む溶液においてはペーマイトの方が安定であるとされている。

したがってSO₄²⁻やCl⁻の溶液においては酸化物の型態差におよぼすアニオンの作用は見られないが、その安定域がわずかであるが、Cl⁻よりもSO₄²⁻の方が低いPH域に移行している。

しかしC₆H₆O₇³⁻の場合には、Al⁺⁺⁺イオンの溶解度が中性域でも減少せず、Al(OH)₃の生成も凝固も起こさないのは、Alと安定な可溶性錯塩を形成するためと推定される。

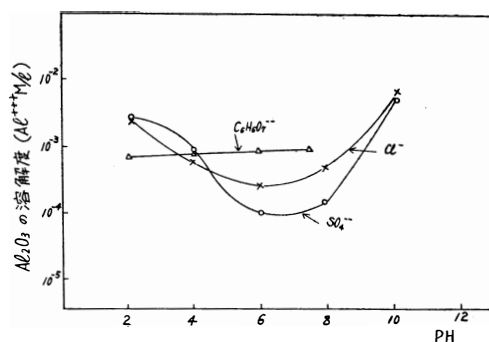
2) Alの酸化物の溶解度に対するアニオンの作用

1)でAl(OH)₃の生成挙動に対するアニオンの作用を検討したが、腐食性に関連性を有する因子のうち、もっとも大きな影響を持って考えられる酸化物の溶解度に対するアニオンの作用を調べた。

すなわち中性域でのAlの表面に生成する腐食生成物もしくは酸化物は無定形の酸化物ともペーマイトともいわれており、これらの化合物の溶液中における溶解度が腐食の重向を左右する一つの因子であろうと考えられるので、厳密な意味においては多少異なるが、α-Al₂O₃を用いて各アニオン溶液中における溶解度を測定して、酸化物に対するアニオンの作用を類推した。

予備実験でα-Al₂O₃の量を0.5～1gの間で適当にかえて溶解量を測定したが著しい差異が見られなかったので、α-Al₂O₃ 0.6gを各PHに調製した10⁻¹NのCl⁻、SO₄²⁻およびC₆H₆O₇³⁻の溶液1ℓに溶解して30日後の溶解量をオキシシン法によって比色分析した。その結果を図—3に示した。

Cl⁻やSO₄²⁻の溶液ではPH値がおよそ3.5～9.5の間ではAl₂O₃の溶解度が減少し、10⁻³MAl⁺⁺⁺/ℓ以下の溶解量しか示さず、PH₂値が4～8の間ではCl⁻の溶液の方がわずかではあるが、Al⁺⁺⁺の溶解量が多くなっているのを除けば両者共中性域で溶解度の減少

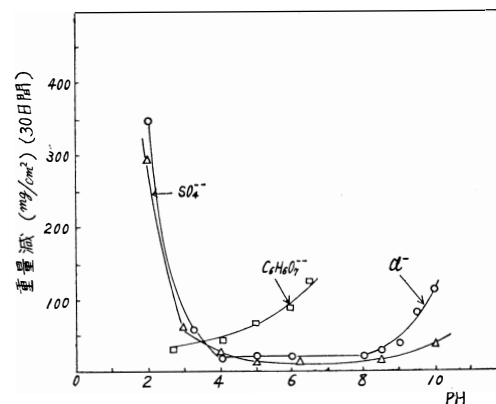


図—3 酸化アルミの溶解度におよぼすPHおよびアニオンの影響

が見られ、著しい差異はない。またC₆H₆O₇³⁻の場合には酸化物の溶解度は中性近傍においても減少が見られず、Cl⁻やSO₄²⁻のそれよりも大きく、酸化物の溶解にかなりactiveに作用している。したがって滴定曲線から類推した結果と同様の挙動を示している。

3) 腐食試験

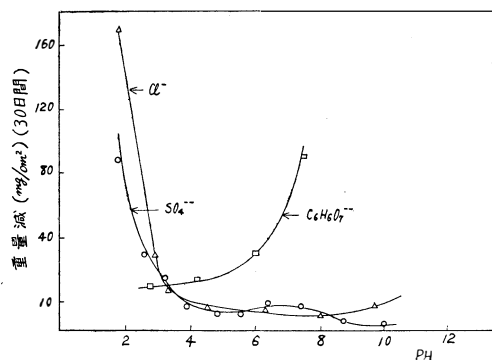
1)および2)で水酸化物および酸化物に対するアニオンの作用が明らかになった。そこでこれらの因子と実際の腐食挙動との関連性を検討するために腐食試験を行ない、比較考察した。



図—4 酸素の溶存する溶液における腐食試験

図—4に酸素の溶存する溶液中における腐食試験の結果を示した。図から明らかなようにSO₄²⁻やCl⁻の含む溶液中における腐食量は中性近傍においては著しい差異はないが、弱酸性や弱アルカリ領域においてはCl⁻の方がSO₄²⁻の場合よりも腐食性が大きくなっている。また腐食型態を見るとSO₄²⁻の場合には白灰色の腐食生成物および酸化皮膜の生成が見られ、均一性の腐食型態を示すのに対してCl⁻では中性近傍では局部腐食が現われた。

また $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{--}$ の場合にはPH値が2～3の間では SO_4^{--} や Cl^- の溶液にくらべて腐食量は小さいが、中性近傍では逆に大きく、全面腐食の型態を示している。



図—5 脱気溶液における腐食試験

次に図—5に脱気した場合の各溶液の腐食試験の結果を示した。脱気した場合には Cl^- や SO_4^{--} の溶液の場合、腐食性の小さい範囲が相対的に広がっている。それに対して、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{--}$ の場合には両者を比較した場合に著しい差異は見られない。このことは Cl^- や SO_4^{--} の場合には腐食性が酸化皮膜の安定性に強く依存し、酸化皮膜の安定な中性域では余り腐食性に著しい影響をおよぼさないが、酸化皮膜の安定度の低下する弱酸性や弱アルカリ領域において、腐食量の増加をもたらす、著しい影響をおよぼすが、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{--}$ のように酸化物の溶解度が大きい場合には溶存酸素による影響は少ないものと考えられる。

したがって腐食試験の結果と Al の水酸化物および酸化物に対するアニオンの作用とを比較して検討すると SO_4^{--} と Cl^- を含む溶液中での Al の腐食の相異は表面に形成される酸化物としてのペーライトの溶解度というよりは、安定度（皮膜の保護性）に強く依存するものである。また酸化物が安定に存在し得るPH範囲が両者では多少異なり、これが弱酸性や弱アルカリ領域でわずかながらある腐食性の差異をもたらす原因であろうと思われる。

しかし $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{--}$ の場合は、 Al が安定な可溶性錯塩を形成して溶解するため、酸化物の溶解度が腐食性を決定する最も大きな因子であろうと推定される。

IV 総 括

中性溶液中における Al の腐食挙動におよぼすアニオンの影響について、水酸化アルミの生成挙動、酸化物の溶解度および腐食試験を行なって検討した結果次の結論をえた。

- 1) 実験に用いたアニオンは大別して2種類に分類され、中性域で Al の表面に形成される酸化物（主としてペーライト）の溶解度に影響をしないものと、溶解度の減少によって腐食性を低下させるものがある。前者の場合として SO_4^{--} と Cl^- があり、これらは中性近傍では相対的に腐食性は少ないが、腐食型態はイオン種によって異なり、 SO_4^{--} では均一腐食、 Cl^- では局部腐食を起こす傾向が強い。後者は $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{--}$ で、この場合には全面腐食の型態を示し中性近傍でも腐食性の低下が見られない。
- 2) SO_4^{--} と Cl^- の溶液中における Al の腐食性の差異は水酸化物の溶解度変化によるよりもむしろ酸化物の安定度（皮膜の保護性）に影響されている。しかし $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{--}$ の場合には安定な可溶性錯塩を形成して溶解するため、溶解度が腐食性と大きな関連性を持っている。
- 3) 溶存酸素は酸化物の安定な中性領域においては著しい影響をおよぼさないが、弱酸性や弱アルカリ領域で酸化物の安定度が低下した場合には腐食の促進にかなりactiveに作用する。

参 考 文 献

- 1) S. Evans, & E. L. Kochler ;
J. Electrochem soc, **108** (1961), 509
- 2) S. Evans, & E. L. Kochler ;
ibid **111** (1964), 17
- 3) G. Masing, & D. Allempohl ;
Z. Metallkunde, **43** (1952), 404
- 4) 位崎, 新井; 本誌 **15** (昭和39年), 85
- 5) P. A. Jacquet ; Compt. Rend, **204** (1937), 1232
- 6) E. Deltom, & M. Pourbaix ;
Corrosion, **14**(1958), 496t
- 7) E. B. Sandell ; Colorimetric determination of
traces of metals, (1944), 117

(昭41.10.31受付)